

10/501546
Rec'd PCT/PTO 16 JUL 2004
PCT/JP 03/00559 #2

REC'D 11 APR 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月24日

出願番号

Application Number:

特願2002-015394

[ST.10/C]:

[JP2002-015394]

出願人

Applicant(s):

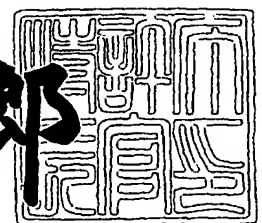
株式会社オハラ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3019833

【書類名】 特許願

【整理番号】 F427

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 3/16

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

【氏名】 宮田 正信

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

【氏名】 大原 和夫

【特許出願人】

【識別番号】 000128784

【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

【氏名又は名称】 株式会社オハラ

【代表者】 油谷 純正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035024

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高い比誘電率を有するガラス及びガラス基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 質量%で、

P_2O_5	5~25%
$BaO+SrO$	21~50%
Nb_2O_5	35~65%
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0~3%

を含有することを特徴とするガラス。

【請求項 2】 質量%で、

P_2O_5	5~25%
B_2O_3	0~15%
SiO_2+GeO_2	0~5%
$BaO+SrO$	21~50%
$MgO+CaO$	0~25%
Nb_2O_5	35~65%
TiO_2	0~15%
Ta_2O_5	0~15%
Bi_2O_3	0~15%
ZnO	0~15%
WO_3	0~15%
$Y_2O_3+La_2O_3+Gd_2O_3$	0~15%
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0~3%
Al_2O_3	0~5%
Sb_2O_3	0~0.5%

を含有することを特徴とする請求項 1 記載のガラス。

【請求項 3】 質量%で

P_2O_5	5~20%
B_2O_3	0~10%

$\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$	0~5%
BaO	21~50%
$\text{MgO} + \text{CaO}$	0~25%
Nb_2O_5	35~65%
TiO_2	0~15%
Ta_2O_5	0~15%
Bi_2O_3	0~15%
ZnO	0~15%
WO_3	0~15%
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$	0~15%
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0~3%
Al_2O_3	0~5%
Sb_2O_3	0~0.5%

を含有し、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 / (\text{BaO} + \text{SrO}) = 0.85 \sim 2.20$ を満たすことを特徴とする、請求項1又は2記載のガラス。

【請求項4】PbO成分を実質的に含有しないことを特徴とする、請求項1から3のうちいずれか一項記載のガラス。

【請求項5】比誘電率が15以上であることを特徴とする、請求項1から4のうちいずれか一項記載のガラス。

【請求項6】誘電損失が 10.0×10^{-4} 以下であることを特徴とする、請求項1から5のうちいずれか一項記載のガラス。

【請求項7】電気抵抗率が $1.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする、請求項1から6のうちいずれか一項記載のガラス。

【請求項8】請求項1から7のうちいずれか一項記載のガラスからなるガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、比誘電率が大きく且つ誘電損失が小さい、高周波回路素子用基板、フラットパネル・ディスプレイ等の電子回路用基板や誘

電材料として好適なガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車用電話やパーソナル無線に代表される移動体通信、携帯電話、衛星放送、衛星通信、CATV等に代表されるような高度情報化時代を迎え、情報伝達はより高速化・高周波化の傾向にあり、さらにこれらの機器には小型化が求められ、これに伴って回路素子に対しても小型化が強く要求されている。

【0003】マイクロ波用回路素子の大きさは、使用電磁波の波長が基準になる。比誘電率（ ϵ ）の誘電体中を伝播する電磁波の波長（ λ ）は、真空中の波長を λ_0 とすると $\lambda = \lambda_0 / (\epsilon^{1/2})$ となる。従って回路の大きさは ϵ の平方根に反比例して小さくなるため、高い比誘電率の材料が求められている。

【0004】また、PDP等のディスプレイ基板においては、高密度、高輝度、低消費電力対応としてアルカリ含有量が少なく、且つ高い比誘電率を有する電子用基板ガラスが望まれている。さらに、高周波・高電界で誘電体をコンデンサーとして使用する場合、品質係数 Q が大きいことが要求される。 $Q = 1/\tan \delta$ （ $\tan \delta$ ：誘電損失）の関係にあるので、誘電損失の小さい材料が求められる。

【0005】従来、前記のような比較的比誘電率の大きなガラスとしては、 PbO 成分を多量に含有した珪酸塩ガラスが知られている。例えば、特開平3297008号公報には SiO_2-R_2O （ R はアルカリ土類金属元素）- $(TiO_2+ZrO_2+SnO_2)$ - PbO 系のガラスが開示されており、特開平4-16527号、特開平4-108631号公報には $SiO_2-PbO-Al_2O_3$ 系ガラスが開示されている。しかし、環境保護の観点から、 PbO 成分を含有しないガラスが求められている。

【0006】なお、高屈折率光学ガラスとして $P_2O_5-B_2O_3-Nb_2O_5$ 系が知られている（特開昭52-132012号、特開平8-104537号公報等）。しかし、一般的にアルカリ含有量が多く、その移動度の高さから耐電圧性が低いため、高周波回路素子用や電子回路用の基板としては不向きである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の見られる諸欠点を総合的に改善し、比誘電率が大きく且つ誘電損失が小さい、比較的アルカリ

含有量の少ないガラスであって、高周波回路素子、ディスプレイ等の基板に好適な材料を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため、鋭意試験研究を重ねた結果、従来の技術には具体的に開示されていない特定範囲の P_2O_5 -RO (Rはアルカリ土類金属元素)- Nb_2O_5 系ガラスにおいて、極めて高い比誘電率と小さい誘電損失を有するガラス基板が得られていることを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】すなわち、請求項1に記載の発明は、質量%で、

P_2O_5	5~25%
BaO+SrO	21~50%
Nb_2O_5	35~65%
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0~3%

を含有することを特徴とするガラスであり、

請求項2に記載の発明は、質量%で、

P_2O_5	5~25%
B_2O_3	0~15%
SiO_2+GeO_2	0~5%
BaO+SrO	21~50%
MgO+CaO	0~25%
Nb_2O_5	35~65%
TiO_2	0~15%
Ta_2O_5	0~15%
Bi_2O_3	0~15%
ZnO	0~15%
WO_3	0~15%
$Y_2O_3+La_2O_3+Gd_2O_3$	0~15%
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0~3%
Al_2O_3	0~5%

Sb_2O_3 0~0.5%

を含有することを特徴とする請求項1記載のガラスであり、

請求項3に記載の発明は、質量%で

P_2O_5 5~20%

B_2O_3 0~10%

$\text{SiO}_2+\text{GeO}_2$ 0~5%

BaO 21~50%

$\text{MgO}+\text{CaO}$ 0~25%

Nb_2O_5 35~65%

TiO_2 0~15%

Ta_2O_5 0~15%

Bi_2O_3 0~15%

ZnO 0~15%

WO_3 0~15%

$\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3$ 0~15%

$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0~3%

Al_2O_3 0~5%

Sb_2O_3 0~0.5%

を含有し、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 / (\text{BaO}+\text{SrO})=0.85\sim 2.20$ を満たすことを特徴とする、請求項1

又は2記載のガラスであり、

請求項4に記載の発明は、 PbO 成分を実質的に含有しないことを特徴とする、請

求項1から3のうちいずれか一項記載のガラスであり、

請求項5に記載の発明は、比誘電率が15以上であることを特徴とする、請求項

1から4のうちいずれか一項記載のガラスであり、

請求項6に記載の発明は、誘電損失が 10.0×10^{-4} 以下であることを特徴と

する、請求項1から5のうちいずれか一項記載のガラスであり、

請求項7に記載の発明は、電気抵抗率が $1.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であること

を特徴とする、請求項1から6のうちいずれか一項記載のガラスであり、

請求項8に記載の発明は、請求項1から7のうちいずれか一項記載のガラスから

なるガラス基板である。

【0010】上記の通り各成分の組成範囲を限定した理由は次の通りである。

【0011】すなわち、 P_2O_5 成分はガラス形成酸化物として重要な成分であり、失透なく、安定なガラスを得る為に、5%以上が好ましい。また、大きな比誘電率を維持するため25%以下が好ましく、22%以下がより好ましく、20%以下が特に好ましい。

【0012】 B_2O_3 、 SiO_2 および GeO_2 成分はガラス形成酸化物として働き、ガラスを安定化させるためには有効である。 B_2O_3 、 SiO_2 および GeO_2 成分の和は0.5%以上が好ましく、1.5%以上がより好ましい。 B_2O_3 成分は0.5%以上がより好ましく、1.5%以上が特に好ましい。しかし、大きな比誘電率を維持するため、 B_2O_3 成分は15%以下が好ましく、10%以下がより好ましい。 SiO_2 および GeO_2 成分の和は5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、1%以下が特に好ましい。

【0013】 SrO および BaO の各成分はガラスの比誘電率を高めるのに有効である。両成分の和は21%以上50%以下が好ましく、25%以上40%以下がより好ましい。また、 BaO 成分は21%以上が好ましく、25%以上がより好ましい。

【0014】 MgO と CaO 成分はガラスの失透抑制に有効である。大きな比誘電率を維持するため、両成分の和は25%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下が特に好ましい。

【0015】 Nb_2O_5 成分は比誘電率を向上させるために有効である。35%以上が好ましく、耐失透性の点から、65%以下が好ましく、60%以下がより好ましく、55%以下が特に好ましい。また、比誘電率を高め且つガラスの安定性を保持するために、 $Nb_2O_5 / (BaO+SrO)$ の値は0.85~2.2の範囲が好ましく、0.95~1.8の範囲がより好ましい。

【0016】 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 および Gd_2O_3 の各成分は比誘電率を大きくするのに有効な成分である。ただし、耐失透性の点から、それぞれ15%以下が好ましい。特に、 Y_2O_3 、 La_2O_3 および Gd_2O_3 の各成分の和は15%以下が好ましい。

【0017】 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の各成分はガラスの溶解性を向上させる。しかし、アルカリ成分はガラス中でのイオンの移動度を非常に大きくし、電気抵抗

率を小さくする。高電圧下ではアルカリ成分の析出や絶縁破壊も起こり得るため、電子材料としては各成分の和は3%以下が好ましく、実質的に含まないことがより好ましい。

【0018】 Al_2O_3 成分はガラスの化学的耐久性の改良に有効である。耐失透性の点から、5%以下が好ましい。

【0019】 Sb_2O_3 成分はガラスの清澄剤として有効であるが、その量は0.5%以下で十分である。

【0020】本発明のガラスは、環境上有害な PbO や As_2O_3 成分を実質的に含有しないことが好ましい。

【0021】なお、本発明のガラスに、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 TeO_2 、 CeO_2 、 SnO 等の上記以外の成分を合計で5%程度まで必要に応じて添加しても差し支えない。

【0022】本発明のガラス及びガラス基板は、比誘電率が15以上であることが好ましく、16以上であることがより好ましく、17以上であることが特に好ましい。

【0023】本発明のガラス及びガラス基板は、電気抵抗率が $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】次に本発明にかかる高い比誘電率を有するガラスの好適な実施組成例および比較組成例（単位：質量%）を、これらのガラスからなる基板の25℃、1MHzでの比誘電率（ ϵ ）と誘電損失（ $\tan \delta$ ）、電気抵抗率（ $\rho / \Omega \cdot \text{cm}$ ）、100～300℃の熱膨張係数（ $\alpha / 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ）、屈折率（ n_d ）およびアッペ数（ v_d ）とともに表1～7に示した。これらの表において、比誘電率と誘電損失はインピーダンス測定システムで測定した。電気抵抗率はヒューレットパッカード社製の高電気抵抗計にて測定した。また、熱膨張係数は各実施例のガラスを加工して作製した棒状試料（長さ20mm×直径5mm）について、押棒式熱膨張測定装置を用いて、100～300℃の温度範囲において測定した。

【0025】本発明の実施組成例のガラスは、いずれも硝酸塩、炭酸塩、磷酸塩および酸化物の原料を用いて秤量・混合し、これを白金るつぽを用い、約1000～1500℃、約2～5時間で溶解脱泡し、攪拌均質化した後、金型に鋳込み、徐冷する

ことにより得た。

【0026】

【表1】

	実施例			
	No.1	No.2	No.3	No.4
				1.0
SiO ₂				
B ₂ O ₃	9.9	3.9	1.9	
P ₂ O ₅	10.0	12.0	12.0	14.1
Al ₂ O ₃				
Na ₂ O				2.6
K ₂ O				28.7
BaO	38.0	37.0	33.0	2.2
TiO ₂				51.3
Nb ₂ O ₅	42.0	47.0	53.0	
PbO				0.1
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	
その他				
ε	18.9	21.5	25.2	24.9
tan δ	8.7×10^{-4}	7.1×10^{-4}	5.7×10^{-4}	6.0×10^{-4}
$\rho/\Omega \cdot \text{cm}$	2.5×10^{16}	1.7×10^{16}	1.4×10^{16}	-
α/K^{-1}	86×10^{-7}	86×10^{-7}	81×10^{-7}	80×10^{-7}
nd	1.8894	1.9405	1.9878	1.9646
vd	26.2	24.0	22.0	21.6

【0027】

【表 2】

	実施例			
	No.5	No.6	No.7	No.8
SiO ₂				
B ₂ O ₃	1.9	12.9	12.9	9.9
P ₂ O ₅	12.0	7.0	7.0	10.0
Al ₂ O ₃				
Na ₂ O			2.0	
K ₂ O		2.0		
BaO	33.0	32.0	32.0	38.0
TiO ₂	2.0			
Nb ₂ O ₅	51.0	46.0	46.0	37.0
PbO				
Sb ₂ O ₃ その他	0.1	0.1	0.1	0.1 Bi ₂ O ₃ 5.0
ε	25.6	19.1	19.5	18.6
tan δ	5.6×10 ⁻⁴	6.8×10 ⁻⁴	8.3×10 ⁻⁴	7.5×10 ⁻⁴
ρ/Ω・cm	-	2.1×10 ¹⁶	2.1×10 ¹⁶	-
α/K ⁻¹	82×10 ⁻⁷	83×10 ⁻⁷	86×10 ⁻⁷	85×10 ⁻⁷
nd	1.9938	1.8939	1.8966	1.8832
vd	21.6	24.8	24.9	26.7

【0028】

【表 3】

	実施例			
	No.9	No.10	No.11	No.12
SiO ₂				
B ₂ O ₃	9.9	9.9	9.9	9.9
P ₂ O ₅	10.0	10.0	10.0	10.0
Al ₂ O ₃				
Na ₂ O				
K ₂ O				
BaO	38.0	40.0	33.0	33.0
TiO ₂				
Nb ₂ O ₅	37.0	35.0	42.0	40.0
PbO				
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1
その他	Ta ₂ O ₅ 5.0	ZnO 5.0	CaO 5.0	SrO 7.0
ε	18.4	17.2	18.6	18.2
tan δ	7.0×10^{-4}	11.0×10^{-4}	8.7×10^{-4}	8.0×10^{-4}
$\rho/\Omega \cdot \text{cm}$	2.0×10^{16}	1.9×10^{16}	-	2.2×10^{16}
α/K^{-1}	86×10^{-7}	82×10^{-7}	86×10^{-7}	84×10^{-7}
nd	1.8789	1.8561	1.8799	1.8729
vd	27.0	29.2	27.3	27.6

【0029】

【表 4】

	実施例			
	No.13	No.14	No.15	No.16
SiO ₂				
B ₂ O ₃	9.9	9.9	9.9	9.9
P ₂ O ₅	13.0	15.0	15.0	20.0
Al ₂ O ₃				
Na ₂ O				
K ₂ O				
BaO	35.0	28.0	30.0	25.0
TiO ₂				
Nb ₂ O ₅	42.0	47.0	45.0	45.0
PbO				
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1
その他				
ε	18.6	20.0	19.1	17.9
tan δ	9.0×10^{-4}	11.0×10^{-4}	9.0×10^{-4}	9.4×10^{-4}
$\rho / \Omega \cdot \text{cm}$	1.8×10^{16}	1.6×10^{16}	-	2.0×10^{16}
α / K^{-1}	81×10^{-7}	79×10^{-7}	82×10^{-7}	78×10^{-7}
nd	1.8737	1.8901	1.8791	1.8544
vd	26.0	23.6	24.5	24.4

【 0 0 3 0 】

【表 5】

	実施例			
	No.17	No.18	No.19	No.20
SiO ₂				
B ₂ O ₃	9.9	9.9	1.9	9.9
P ₂ O ₅	10.0	10.0	10.0	10.0
Al ₂ O ₃		5.0		
Na ₂ O				
K ₂ O				
BaO	38.0	38.0	33.0	33.0
TiO ₂			2.0	
Nb ₂ O ₅	37.0	37.0	51.0	42.0
PbO				
Sb ₂ O ₃			0.1	0.1
その他	Y ₂ O ₃ 5.0		GeO ₂ 2.0	MgO 5.0
ε	17.5	16.0	26.5	19.0
tan δ	10.0×10 ⁻⁴	12.0×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁴	9.0×10 ⁻⁴
ρ/Ω・cm	-	2.5×10 ¹⁶	-	-
α/K ⁻¹	81×10 ⁻⁷	80×10 ⁻⁷	83×10 ⁻⁷	83×10 ⁻⁷
nd	1.8695	1.8368	1.9975	1.8850
vd	28.6	28.9	20.7	26.5

【0031】

【表6】

	実施例		
	No.21	No.22	
SiO ₂			
B ₂ O ₃	9.9	12.9	
P ₂ O ₅	10.0	7.0	
Al ₂ O ₃			
Na ₂ O			
K ₂ O		2.0	
BaO	38.0	31.0	
TiO ₂			
Nb ₂ O ₅	37.0	46.0	
PbO			
Sb ₂ O ₃		0.1	
その他	La ₂ O ₃ 5.0	Li ₂ O 1.0	
ε	17.9	20.0	
tan δ	9.7×10^{-4}	8.8×10^{-4}	
α / K^{-1}	81×10^{-7}	89×10^{-7}	
nd	1.8700	1.8992	
vd	29.0	25.3	

【0032】

【表 7】

	比較例			
	No. A	No. B	No. C	No. D
SiO ₂				
B ₂ O ₃	24.48	13.44	10.32	6.03
P ₂ O ₅	44.37	27.24	34.20	28.49
Al ₂ O ₃				2.41
Na ₂ O				6.19
K ₂ O		16.96	6.84	
BaO				
TiO ₂				4.38
Nb ₂ O ₅	31.15	42.36	34.62	52.5
PbO				
Sb ₂ O ₃				
その他			MgO 6.70 CaO 7.32	
ε	8.6	12.2	11.5	21.12
tan δ	13×10 ⁻⁴	13×10 ⁻⁴	14×10 ⁻⁴	12×10 ⁻⁴
ρ/Ω・cm	1.5×10 ¹³	3.8×10 ¹⁴	2.8×10 ¹⁵	3.8×10 ¹²
α/K ⁻¹	41×10 ⁻⁷	87×10 ⁻⁷	74×10 ⁻⁷	54×10 ⁻⁷
nd	-	1.7032	1.6983	1.8482
νd	-	29.2	32.2	-

【0033】表1～7に見られるように、本発明の実施組成例のガラスはいずれも高い比誘電率と低い誘電損失、高い電気抵抗率を示している。また、透明性を有していた。本発明の実施例のガラスの100～300℃の熱膨張係数は 80×10^{-7} ～ $86 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ の範囲にあり、屈折率(nd)は1.83～2.00の範囲にあり、アッペ数(νd)は20.7～29.2にあった。

【0034】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明のガラスは、特定範囲量のP₂O₅-R0-Nb₂O₅系ガラス組成を有し、高い比誘電率と低い誘電損失、高い電気抵抗率を示し、高周波回路素子、フラットパネル・ディスプレイ等の電子回路用基板や誘電材料用に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比誘電率が大きく且つ誘電損失が小さい、比較的アルカリ含有量の少ないガラスであって、高周波回路素子、フラットパネル・ディスプレイ等の電子回路用基板や誘電材料用に好適な材料を得る。

【解決手段】 質量%で、 P_2O_5 5~25%、 B_2O_3 0~15%、 SiO_2+GeO_2 0~5%、 $BaO+SrO$ 21~50%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0~3%、 Nb_2O_5 35~65%を含有し、 PbO 成分を実質的に含有せず、 $Nb_2O_5 / (BaO+SrO)=0.85\sim 2.20$ を満たすガラスであり、比誘電率が15以上であり、誘電損失が 10.0×10^{-4} 以下、電気抵抗率が $1.0 \times 10^{16} \Omega \cdot cm$ 以上である。

【選択図】 なし

2002-015394

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-015394
受付番号	50200089689
書類名	特許願
担当官	東海 明美 7069
作成日	平成14年 3月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 1月24日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000128784]

1. 変更年月日

1990年 8月15日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

氏 名

株式会社オハラ